

STUDI PENDAHULUAN PREPARASI MEMBRAN UNTUK SEL BAHAN BAKAR MEMBRAN ELEKTROLIT POLIMER

MARIA CHRISTINA PRIHATININGSIH*, YOHAN**, NOOR ANIS KUNDARI*

**Sekolah Tinggi Teknologi Nuklir – Badan tenaga Nuklir Nasional*

*** Kementrian Riset dan Teknologi*

Abstrak

Telah dilakukan preparasi membran penghantar proton untuk sel bahan bakar membran elektrolit polimer (PEMFC) melalui pencangkakan kopolimer dengan cara iradiasi asam akrilat pada polimer induk polietilena linier kerapatan rendah (LLDPE), polietilena kerapatan tinggi (HDPE), dan polipropilena (PP). Kopolimer cangkok dibuat dengan menggunakan iradiasi- γ dan iradiasi berkas elektron. Metode yang digunakan dalam pencangkakan adalah metode radikal peroksida dan metode pencangkakan yang diinisiasi oleh radikal terjebak. Reaksi pencangkakan dilakukan setelah proses iradiasi (pre-irradiation grafting). Kemudian dipelajari pengaruh kondisi-kondisi preparasi dan peran matriks polimer induk. Derajat pencangkakan dipengaruhi oleh dosis total selama radiasi, konsentrasi monomer, suhu pencangkakan, dan waktu pencangkakan. Laju dosis tidak terlalu berpengaruh terhadap hasil pencangkakan. Kondisi paling baik untuk pencangkakan adalah dosis total 45 kGy, konsentrasi monomer 40% (v/v), suhu pencangkakan 70°C, dan lama pencangkakan 90 menit. Membran dengan matriks polimer berbeda memiliki daya pengembangan dalam air yang berbeda pula. Daya pengembangan dalam air tergantung pada matriks polimer induk. Ini mencerminkan sifat hidrofilik membran. Pengujian daya serap terhadap ion logam dilakukan pada membran cangkok dengan menggunakan analisis teknik spektrometri serapan atom. Daya serap maksimum membran terhadap ion logam secara nonkompetitif menghasilkan $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Co}$, kecuali membran LLDPE-g-AAc daya serap terhadap $\text{Co} > \text{Cu}$. Bila ketiga larutan ion logam dicampurkan sebagai satu jenis larutan umpan, daya serap maksimum membran adalah $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Co}$.

Kata kunci: Sel bahan bakar membran elektrolit polimer, pencangkakan kopolimer, iradiasi- γ , berkas elektron, LLDPE, HDPE, dan PP

Abstract

Proton conducting membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) have been prepared by radiation graft copolymerization of acrylic acid onto backbone polymers such as linear low density polyethylene (LLDPE), high density polyethylene (HDPE), and polypropylene (PP). Graft copolymers are prepared by γ -radiation and electron beam irradiation. The methods used are grafting on radiation-peroxidized and grafting initiated by trapped radicals, in which the grafting reaction

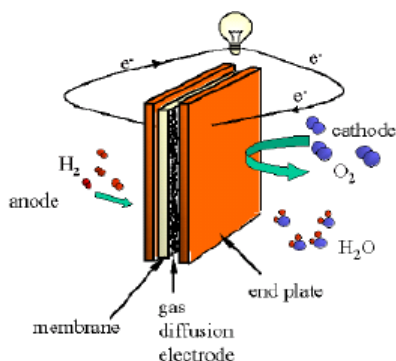
is done after the irradiation process (pre-irradiation grafting). The influence of the preparation conditions and the role of the initial polymer matrixes are studied. The degrees of grafting are determined by the total absorbed dose during irradiation, monomer's concentration, grafting temperature, and the time of grafting. It is found that dose rate does not have a significant effect on the yield of grafting. The best suitable conditions for the grafting are as follows: 45 kGy for total dose, 40% (v/v) for monomer's concentration, 70° C for temperature and 90 minutes for period of grafting. Membranes based on different polymer matrixes show differences in their water uptake from liquid water. Apparently the ability of the membranes to take in the solvent depends on matrixes of the back bone polymers. It reflects the hydrophilic membranes properties. The preliminary characterization of the prepared grafted membranes is done by the treatment of metal uptake, using atomic absorption technique. The maximum uptake of the membranes for a given metal is $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Co}$ except for LLDPE-g-Aac in which the uptake of $\text{Co} > \text{Cu}$. The maximum uptake of the membranes for a mixture of the metals in the same feed solution is $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Co}$.

Keywords : PEMFC, radiation graft copolymerization, γ -radiation, electron beam, LLDPE, HDPE, and PP

PENDAHULUAN

Sel bahan bakar atau *fuel cell* adalah satu sumber energi alternatif yang tengah dikembangkan saat ini. Piranti sel bahan bakar dapat menghasilkan listrik langsung melalui proses elektrokimia dengan mengkombinasikan gas hidrogen (H_2) dan oksigen (O_2). Struktur fisik dasarnya terdiri atas lapisan elektrolit yang salah satu sisinya merupakan daerah kontak anoda berpori dengan katoda berpori pada sisi lainnya. Sel bahan bakar dibagi atas beberapa kategori berdasarkan kombinasi tipe bahan bakar dan oksidan, tipe elektrolit yang digunakan, temperatur operasi, dan lain-lain (William, 2000). Yang menjadi sasaran dalam penelitian ini adalah *polymer electrolyte fuel cell* yang bekerja pada temperatur yang relatif rendah.

Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) dapat memberikan densitas daya yang tinggi dan mempunyai kelebihan dalam hal berat dan volume dibandingkan dengan sel bahan bakar jenis lain. PEMFC menggunakan polimer padat sebagai elektrolit dan elektroda karbon berpori (*porous carbon electrodes*) yang mengandung katalis platina. PEMFC hanya membutuhkan hidrogen, oksigen dari udara, dan air untuk sistem operasinya dan tidak membutuhkan cairan korosif seperti pada sel bahan bakar jenis lain. PEMFC beroperasi pada sekitar 80°C. Efisiensi PEMFC dapat mencapai 40–50%, suatu nilai yang jauh melampaui efisiensi mesin bakar BBM yang kurang dari 20% (Smith, 1971).



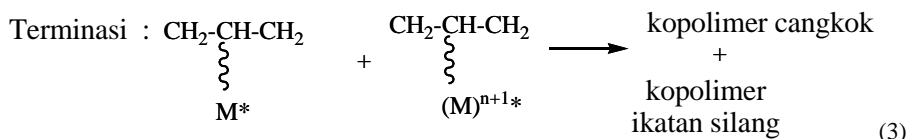
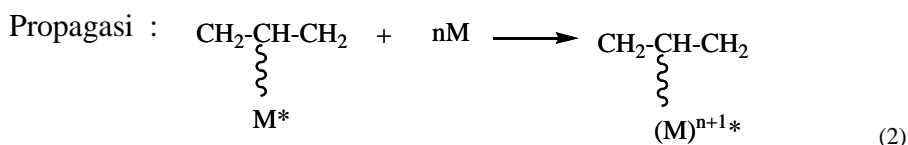
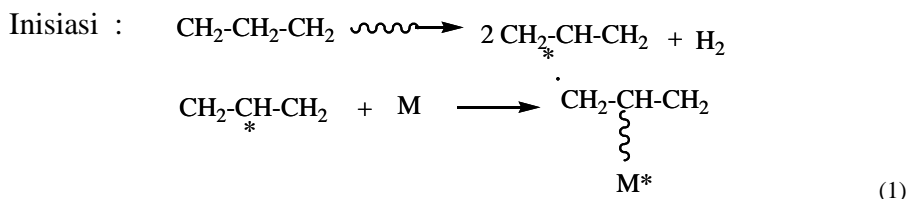
Gambar 1. Skema Sel Bahan Bakar Membran Penghantar Proton (Sumber :

<http://www.eere.energy.gov> dan Kallio, 2003)

Pada prinsipnya, ada banyak polimer yang bisa dijadikan bahan membran, antara lain; ionomer terfluoronasi. Beberapa perusahaan telah mengembangkan membran *perfluorinated* seperti Dupont (Nafion®) dan Dow Chemical (Dow®). Kestabilan dan kekerasannya sangat andal sehingga paling banyak digunakan untuk sel bahan bakar. Salah satu metode untuk memodifikasi polimer baik secara kimia maupun fisika adalah proses polimerisasi secara pencangkakan (*graft polymerization*). Radiasi dapat dijadikan inisiator/induksi pembentuk radikal bebas dan ion pada suatu substrat tertentu kemudian radikal atau ion yang dihasilkan dapat menyebabkan berlangsungnya kopolimerisasi cangkok. Cara seperti ini biasa disebut pencangkakan secara iradiasi (*radiation grafting*). Beberapa aspek yang harus diperhatikan bila akan menggunakan radiasi dalam aplikasi ke polimerisasi adalah harga G, metode, mekanisme reaksi, derajat pencangkakan, dan sumber radiasi. Secara kuantitatif hasil reaksi kimia radiasi biasanya diistilahkan dengan “harga G” (*G value*), yang didefinisikan sebagai banyaknya molekul/spesi yang terbentuk atau terurai akibat penyerapan energi 100 eV.

Berdasarkan proses iradiasi, ada dua metode pencangkakan secara iradiasi, yaitu iradiasi polimer dan monomer secara bersamaan (*simultan*) dan iradiasi secara bertahap (*pre-radiation grafting*). Teknik iradiasi simultan baik dilakukan apabila monomer tidak lebih reaktif daripada polimernya, sehingga dapat dihindarkan terjadinya homopolimerisasi. Pada teknik iradiasi cara bertahap (*pre-radiation grafting*), polimer induk diiradiasi terlebih dahulu dalam kondisi vakum atau dalam udara, kemudian ditambahkan larutan monomer yang ingin dicangkakkan. Selanjutnya, dilakukan

pemanasan pada kondisi bebas oksigen. Oksigen yang mempunyai orbital kosong akan bertindak sebagai penangkap (*scavenger*) radikal. Mekanisme reaksi rantai pembentukan polimer dalam proses kopolimerisasi dapat dibagi menjadi tiga tahap utama: yaitu inisiasi, propagasi, dan terminasi (Chapiro, 1962, Djojosebroto, 1978, dan Fogler 1992): Diperkirakan reaksi yang akan terjadi pada polietilena dalam penelitian ini dapat dilihat pada Persamaan (1) sampai Persamaan (3).



Sumber radiasi yang digunakan dapat berupa sumber radiasi pengion langsung seperti berkas partikel bermuatan dan sumber radiasi berenergi tinggi yang dapat mengionisasi molekul secara tidak langsung, seperti sinar-X, dan sinar- γ .

Yang sering digunakan dalam pencangkakan kopolimer adalah sinar- γ dari Co-60, yang mempunyai tingkat energi 1,17 MeV dan 1,33 MeV dengan waktu paruh 5,27 tahun. (Adams dkk., 1970 dan Susetyo, 1988). Fasilitas iradiasi yang dapat menghasilkan sinar- γ disebut iradiator- γ . Selain iradiator- γ , juga sering digunakan mesin berkas elektron (MBE). Berdasarkan energinya, MBE dibagi menjadi energi rendah (≤ 500 keV), energi menengah (500 keV-5 MeV), dan energi tinggi (>5 MeV). Dalam proses radiasi dengan berkas elektron, ada tiga parameter utama yang harus diperhatikan, yaitu radiasi berkas elektron, cuplikan yang diradiasi, dan teknik radiasi.

Hasil pencangkakan ditunjukkan oleh DOG (*degree of grafting*) atau derajat pencangkakan yang didefinisikan sebagai massa monomer yang ditambahkan ke matriks film. Derajat pencangkakan dilambangkan dengan angka banding berat setelah pencangkakan dibagi berat sebelum

pencangkakan atau dalam persentasi dari pertambahan berat dibagi berat awal, ditunjukkan oleh Persamaan (4).

$$\text{DOG} = \frac{m_{\text{grafted}} - m_{\text{initial}}}{m_{\text{initial}}} \times 100\% \quad (4)$$

dengan m_{grafted} adalah berat setelah pencangkakan, dan m_{initial} adalah berat sebelum pencangkakan dalam gram.

Untuk mengetahui bahwa suatu membran film bersifat hidrofilik atau tidak, dapat dilakukan pengujian daya pengembangan membran film (*swelling*) dalam air. Daya pengembangan ini dipengaruhi oleh derajat pencangkakan dan gugus hidrofilik yang terbentuk. Derajat daya pengembangan ditunjukkan pada Persamaan (5).

$$S(\%) = \frac{S_w - m_{\text{grafted}}}{m_{\text{grafted}}} \times 100\% \quad (5)$$

dengan m_{grafted} adalah berat setelah pencangkakan, dan S_w adalah berat film tercangkak setelah direndam dalam air (gram).

Polimer mempunyai bagian molekul yang berbentuk kristalin dan amorf. Bagian yang berbentuk kristal ini disebut kristalinitas polimer. Sifat kristalin dapat membuat polimer bersifat kuat juga rapuh. Bagian amorf dapat memberikan sifat keras pada polimer.

Dalam proses radiasi suatu bahan, dosis radiasi merupakan faktor yang sangat penting. Dosis yang diterima ini tergantung pada laju dosis. Hal yang terkait dengan dosis radiasi adalah keseragaman dosis (*dose uniformity*) yang dinyatakan dengan perbandingan antara dosis maksimum (D_{maks}) dengan dosis minimum (D_{min}). Semakin kecil perbedaan antara D_{maks} dan D_{min} semakin seragam dosis yang diterima bahan. Bila angka banding $D_{\text{maks}}/D_{\text{min}}$ mendekati 1, maka dosis yang diterima dikatakan seragam.

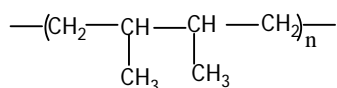
METODE PENELITIAN

Bahan dan Peralatan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

1. Bahan polimer/kopolimer induk adalah Polietilena Linier Kerapatan Rendah (*Linear Low Density Polyethylene*, LLDPE) dengan struktur $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHR-CH}_2\text{]}_n-$, dan Polietilena Kerapatan Tinggi (*High Density Polyethylene*, HDPE), dengan struktur $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-poly(ethylene)}$ atau $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{]}_n-$

CH₂-poly(methylene), didapat dari PT Candra Asri; serta Polipropilena (PP) didapat dari PT Tripolyta dengan struktur



2. Monomer hidrofilik: asam akrilat dan akrilamida ex. Merck.
3. Bahan lain yang digunakan adalah metanol, air demineralisasi, gas nitrogen dengan kemurnian tinggi, silicon grease, ex. Merck yang tahan radiasi, petroleum benzena ex. Merck, dan alkohol teknis 95%.

Alat yang digunakan untuk penelitian ini meliputi fasilitas sumber radiasi, Iradiator sinar- γ IRPASENA dan IRKA, PATIR-BATAN, Jakarta. Seperangkat peralatan gelas khusus penangas air, tabung gas nitrogen dan *flowmeter*-nya, oven, neraca analitik, peralatan refluks soxlet, pompa vakum dan *vacuum controller*, peralatan-peralatan gelas laboratorium, papan *flexiglass*, sebingkai kaca untuk memotong polimer, *cutter*, penggaris logam, kertas *millimeter block*, alat dosimetri. Instrumen AAS merk Thermo (STTN-BATAN), dan pengukur ketebalan (mikrometer).

Penyiapan Cuplikan

Cuplikan film LLDPE, HDPE, dan PP dipotong-potong dengan ukuran 3 cm \times 4 cm, direfluks dengan larutan alkohol teknis 95% menggunakan alat soklet selama 6 jam, dikeringkan dalam oven pada suhu 30°C selama ± 2 jam, kemudian ditimbang.

Penyiapan Larutan Monomer

Larutan monomer asam akrilat dengan konsentrasi tertentu dibuat dengan mengencerkan asam akrilat pekat dengan pelarut air demineralisasi. Larutan-larutan monomer ini selalu dibuat segar dan disimpan dalam botol coklat. Sebelum digunakan dalam proses pencangkakan, larutan monomer ini terus dialiri (diaerasi) gas nitrogen untuk menghilangkan oksigen terlarut.

Iradiasi dan Pencangkakan

Untuk Metode Radikal Peroksida dengan Iradiator Gamma dilakukan dengan cara; Lembaran-lembaran film LLDPE, HDPE, dan PP yang telah bersih dan ditimbang dimasukkan ke dalam ampul tanpa mengalirkan gas nitrogen atau melakukan pemvakuman. Ampul diiradiasi pada laju dosis dan dosis serap total tertentu. Ampul-ampul yang berisi polimer divakumkan, kemudian dialiri larutan monomer yang telah diaerasi gas nitrogen, kemudian dipanaskan di dalam penangas air pada suhu dan selang waktu tertentu.

Metode radikal terjebak dengan Iradiator Gamma dilakukan dengan cara; lembaran-lembaran film LLDPE, HDPE, dan PP yang telah bersih dan

ditimbang dimasukkan ke dalam ampul khusus. Ampul divakumkan sampai ± 8 mbar atau ± 6 torr selama 30 menit, kemudian dialiri gas nitrogen dengan kemurnian tinggi selama 5-10 menit. Ampul diletakkan di bagian tertentu fasilitas iradiator sesuai dengan laju dosis yang dikehendaki. Iradiasi dilakukan pada waktu tertentu sesuai dosis serap total yang dikehendaki. Segera setelah proses iradiasi selesai, ampul disimpan ke tempat pemvakuman, divakumkan, kemudian dialiri larutan monomer yang telah diaerasi. Ampul yang berisi lembaran film polimer kemudian dipanaskan di dalam penangas air pada suhu dan waktu tertentu.

Cuplikan-cuplikan film LLDPE, HDPE, dan PP yang telah dicangkok dipisahkan dari larutan monomer dan dicuci dengan air demineral panas untuk menghilangkan homopolimer. Setelah itu, cuplikan dikeringkan dalam oven pada suhu 40-50°C dan ditimbang sampai beratnya konstan.

Variabel terikat yang dipelajari dalam penelitian ini adalah derajat pencangkokan (DOG). Variabel bebas yang dipelajari adalah variasi dosis (serap) total, variasi laju dosis, variasi konsentrasi monomer, variasi suhu selama pencangkokan, dan variasi lama (waktu) pencangkokan.

Derajat pencangkokan (*degree of grafting*, DOG) ditentukan dengan gravimetri berdasarkan pengamatan kenaikan berat seperti pada Persamaan (10).

Daya pengembangan dilakukan dengan cara: Film membran LLDPE, HDPE, dan PP tercangkok yang diketahui berat keringnya direndam dalam air demineral selama satu malam, kemudian dikeringkan dengan cara mengisap film yang basah dengan kertas saring atau kertas isap. Daya pengembangan (*swelling*) dihitung dengan Persamaan (11).

Pengujian Daya Serap Logam dengan AAS dilakukan dengan cara: Film membran dicelupkan ke dalam larutan umpan standar Cu, Fe, dan Co 1000 ppm, lalu dibiarkan pada selang waktu 2 jam, 4 jam, 6 jam, dan semalaman. Larutan umpan Cu, Fe, dan Co yang tidak terserap diukur dengan Spektrometer Serapan Atom (AAS) dengan metode kalibrasi standar. Persentase daya serap logam (*metals uptake*) merupakan selisih konsentrasi umpan awal dan konsentrasi umpan sisa.

HASIL DAN PEMBAHASAN

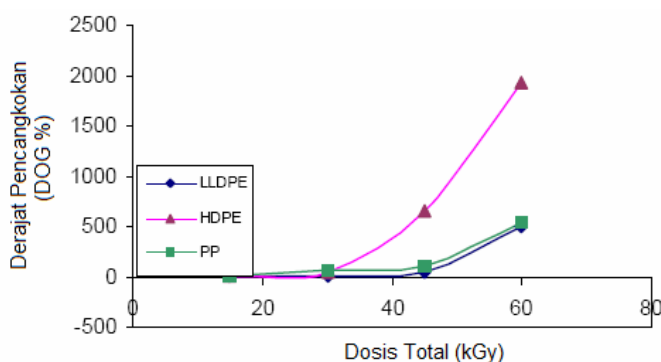
Dari hasil penelitian dengan metode peroksida menggunakan iradiator- γ , didapat hasil dengan derajat pencangkokan rendah (Tabel 1). Diduga hal ini terjadi karena banyak homopolimer yang terbentuk dibandingkan dengan metode radikal terjebak. Gugus radikal peroksil ($\bullet\text{OH}$) yang terbentuk cenderung menyebabkan homopolimerisasi.

Faktor-faktor yang harus diperhatikan pada metode radikal peroksida, adalah laju dosis. Laju dosis kecil adalah kondisi terbaik untuk memperlama waktu difusi oksigen ke dalam polimer sehingga didapat jumlah radikal peroksida yang banyak. Suhu pecangkakan harus lebih tinggi dari 70°C sehingga tersedia kalor yang cukup untuk mendekomposisi diperoksida dan hidroperoksida. Diperoksida dan hidroperoksida ini diperlukan untuk produksi radikal peroksida sebagai pengaktivasi pencangkakan.

Tabel 1 Hasil Pencangkakan Dengan Metode Radikal Peroksida

Polimer	Keterangan	Berat (gram) Dosis 15 kGy	DOG (%)	Berat (gram) Dosis 30 kGy	DOG (%)
LLDPE	Sebelum iradiasi	0,0329	9,42	0,0350	0,29
	Setelah iradiasi	0,0360		0,0351	
HDPE	Sebelum iradiasi	0,0244	0	0,0231	0
	Setelah iradiasi	0,0244		0,0231	
PP	Sebelum iradiasi	0,0655	0	0,0427	0
	Setelah iradiasi	0,0655		0,0427	

Pengaruh dosis total radiasi terhadap derajat pencangkakan polimer LLDPE, HDPE, dan PP ditunjukkan pada Gambar 2.



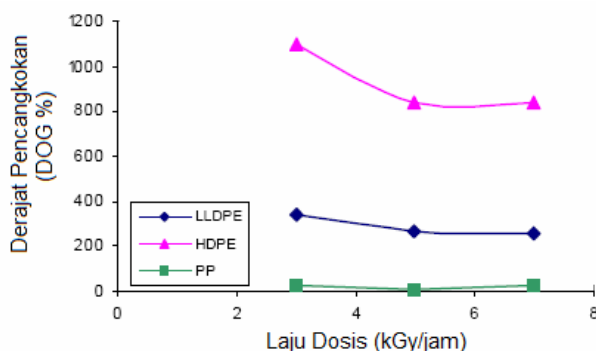
Gambar 2. Pengaruh Dosis Total Terhadap Derajat Pencangkakan

Gambar 2 menunjukkan bahwa derajat pencangkakan meningkat seiring dengan meningkatnya dosis total. Bila diamati dengan saksama, peningkatan dosis total cenderung meningkatkan derajat pencangkakan secara umum, karena dosis radikal bebas yang dihasilkan juga meningkat.

Menurut Hegazy dkk. (1981), peningkatan derajat pencangkakan akan mencapai batas tertentu pada dosis yang lebih tinggi karena adanya

rekombinasi antara radikal-radikal bebasnya. Pada polimer semi-kristalin, dosis total yang tinggi akan menyebabkan peningkatan kristalinitas (*crystallinity*). Peningkatan kristalinitas ini akan menurunkan kecepatan difusi monomer pada polimer induk (*back bone*). Dengan demikian, dosis yang terlalu tinggi akan menurunkan efisiensi inisiasi radikal pada reaksi pencangkakan.

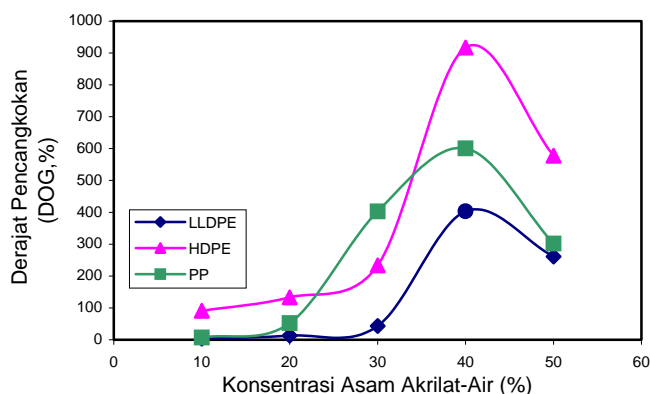
Pengaruh laju dosis pada percobaan ini ditunjukkan pada Gambar 3. Dapat dilihat bahwa pada laju dosis tertinggi 7 kGy/jam dan laju dosis lebih rendah tidak terdapat perbedaan yang berarti. Pada posisi laju dosis maksimum itu untuk LLDPE dan HDPE didapat derajat pencangkakan yang tinggi, sementara untuk PP di bawah 100%. Laju dosis sangat mempengaruhi proses pencangkakan yang dilakukan dengan metode radikal peroksida. Semakin kecil laju dosis, semakin tinggi derajat pencangkakan yang diperoleh, karena peroksida yang terbentuk lebih banyak dibanding bila iradiasi dilakukan pada laju dosis yang tinggi. Hal ini disebabkan oleh laju dosis kecil, difusi oksigen berlangsung lebih lama. Chapiro (1962).



Gambar 3 Pengaruh Laju Dosis Terhadap Derajat Pencangkakan

Salah satu aspek kinetika dan fenomena transfer yang paling berperan dalam metode pencangkakan dengan inisiasi radiasi adalah konsentrasi monomer. Konsentrasi monomerlah yang paling menentukan kinetika proses pencangkakan secara keseluruhan, seperti pada Gambar 4.

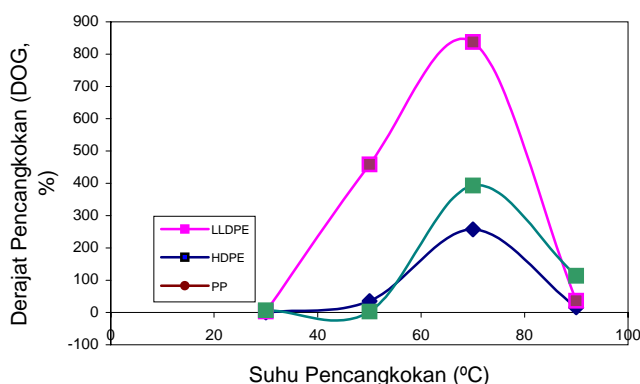
Konsentrasi monomer memberi pengaruh terhadap derajat pencangkakan karena berkaitan dengan difusibilitas monomer atau kemampuan monomer berdifusi ke dalam matriks polimer induk. Difusibilitas monomer akan meningkat dengan meningkatnya konsentrasi monomer. Dapat dilihat bahwa derajat pencangkakan terus naik sampai pada konsentrasi monomer asam akrilat 40%. Pada konsentrasi 50% terjadi penurunan derajat pencangkakan karena pengaruh viskositas dan meningkatnya laju homopolimerisasi.



Gambar 4 Pengaruh Konsentrasi Monomer Terhadap Derajat Pencangkakan

Homopolimerisasi adalah peristiwa polimerisasi monomer dengan monomer sejenisnya. Tingginya kadar homopolimer sangat berpengaruh terhadap konsentrasi monomer dan terhadap kemampuan monomer untuk menembus matriks film polimer yang akan dicangkok. Viskositas tinggi dan homopolimerisasi menyebabkan menurunnya mobilitas pertumbuhan rantai kopolimer. Konsentrasi monomer terbaik untuk sistem pencangkakan dengan sistem yang lain tidak selalu sama. Hal itu tergantung pada berbagai faktor seperti jenis pelarut monomer, bahan polimer induk, dosis total, dan laju dosis yang digunakan.

Aspek lain yang berkaitan erat dengan kinetika proses pencangkakan adalah suhu pencangkakan. Dalam hal ini dipelajari suhu pencangkakan 30°C, 50°C, 70°C, dan 90°C.

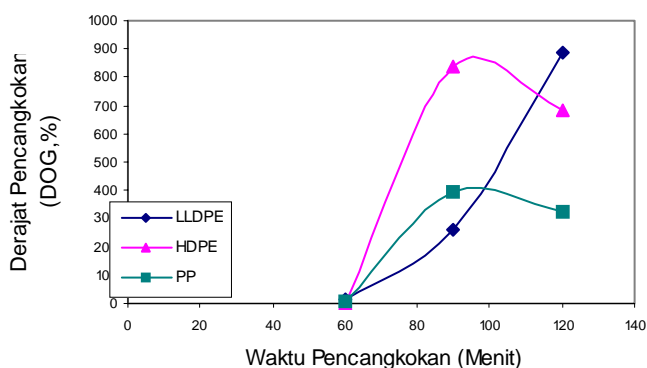


Gambar 5 Pengaruh Suhu Pencangkakan Terhadap Derajat Pencangkakan

Pada Gambar 5 dapat diamati bahwa pada suhu kamar (30°C) hingga 70°C derajat pencangkakan terus meningkat secara tajam. Tetapi, pada suhu 90°C derajat pencangkakan menurun drastis. Penurunan itu dapat disebabkan oleh beberapa kemungkinan, antara lain (a) pada suhu 90°C terjadi rantai-rantai cabang polimer secara cepat pada tahap propagasi, tetapi kemudian cabang-cabang itu terjebak dalam medium viskos karena proses terminasi yang terlalu cepat juga; (b) pada suhu tinggi (bila terjadi difusi udara) terjadi gugus-gugus hidroperoksil yang meningkatkan homopolimerisasi, (c) pada suhu itu bagian-bagian polimer yang bersifat kristalin meleleh dalam medium reaksi.

Suhu pencangkakan memberikan pengaruh secara bersamaan paling tidak terhadap tiga parameter, yaitu (1) kelarutan dan daya difusi, (2) kecepatan atau laju propagasi, dan (3) kecepatan terminasi rantai yang merupakan kontrol pada proses difusi monomer. Hal itu menunjukkan bahwa laju pencangkakan dapat meningkat atau menurun tergantung pada parameter (1) dan (2). Sementara itu, parameter (3) menjadi tahap pengontrol laju atau kecepatan pencangkakan. Dengan demikian, semakin tinggi suhu, kecepatan terminasi rantai juga semakin meningkat (Chapiro, 1962), Menurut Utama (1986), akibat pemanasan pada waktu proses pencangkakan, radikal polimer akan bergerak lebih cepat sehingga reaksi rekombinasi antara radikal akan lebih cepat pula. Di samping itu, antara radikal polimer dan radikal monomer terjadi reaksi aditif yang membentuk kopolimer cangkak yang cepat pula. Di antara peristiwa itu akan terjadi kompetisi.

Waktu pencangkakan mempengaruhi derajat pencangkakan karena berkaitan dengan keleluasaan radikal bereaksi dengan monomer dan difusi monomer ke matriks film polimer induk, seperti yang ditampilkan Gambar 6.

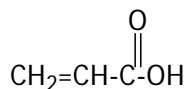


Gambar 6 Pengaruh Waktu Pencangkakan Terhadap Derajat Pencangkakan

Derajat pencangkakan yang rendah dihasilkan pada waktu pencangkakan yang kurang memberikan keleluasaan radikal-radikal bebas bereaksi dengan monomer. Tetapi waktu pencangkakan yang terlalu lama memberikan bentuk kurva yang datar atau menurun sebagai akibat meningkatnya homopolimerisasi. Terlihat bahwa untuk HDPE dan PP waktu pencangkakan terbaik adalah 90 menit, sedangkan LLDPE masih memperlihatkan kenaikan tajam. Hal ini menunjukkan pengaruh matriks film polimer induk, laju dosis, dan dosis total dalam menghasilkan radikal pada polimer.

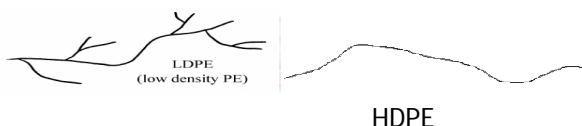
Beberapa saat setelah polimer induk teriradiasi, dialiri larutan monomer, dan kemudian dipanaskan dalam *water-bath*, akan teramati adanya gelembung-gelembung udara kecil dalam ampul. Hal itu menunjukkan adanya evolusi gas sebagai akibat dari radiolisis fragmen-fragmen molekul. Evolusi gas itu berupa pembentukan gas hidrogen. Kemudian, larutan monomer dalam ampul perlahan-lahan mengental. Bersamaan dengan itu, terjadi perubahan dimensi polimer induk secara perlahan-lahan berupa pengembangan (*swelling*). Pada saat ini juga bisa terjadi homopolimerisasi. Homopolimer diidentifikasi oleh adanya bagian larutan yang lebih kental di dasar ampul pada akhir reaksi. Ketika larutan benar-benar mengental (*gel-effect*), reaksi polimerisasi pun terhenti. Tahap ini disebut tahap terminasi, yaitu keadaan ketika mobilitas monomer benar-benar terhenti. Polimer LLDPE yang telah tercangkok asam akrilat biasa dilambangkan LLDPE-g-AAc, untuk polimer HDPE biasa dilambangkan HDPE-g-AAc, dan untuk polimer PP dilambangkan PP-g-AAc.

Asam akrilat bersifat cair, mempunyai bau seperti asam asetat, dan memiliki dua gugus fungsi berupa gugus karboksilat pada posisi α dan ikatan rangkap alkena pada posisi β . Ikatan rangkap pada asam akrilat membuat senyawa ini dapat bereaksi dengan radikal bebas dalam proses pencangkakan. Gugus karboksilat dapat membuat gugus ini mudah berikatan dengan ion logam. Gambar 7 adalah struktur asam akrilat.



Gambar 7 Struktur Asam Akrilat

Polimer yang digunakan dalam penelitian ini adalah polietilena linier dengan kerapatan rendah (LLDPE), polietilena dengan kerapatan tinggi (HDPE), dan polipropilena. Polietilena bersifat nonpolar sehingga larut dalam pelarut polar seperti air. Struktur kristal polimer ini sama dengan struktur normal hidrokarbon parafin (Chapiro, 1962).



Gambar 8 Struktur LDPE dan HDPE

Polietilena yang banyak mengandung rantai cabang disebut LDPE (*low density polyethylene*), sedang yang bersifat linier disebut *high density polyethylene* (HDPE). HDPE lebih kuat, tetapi lebih mahal dari LDPE.

Monomer etilena dapat dikopolimerisasi dengan suatu komonomer cabang alkil menghasilkan kopolimer dengan cabang-cabang hidrokarbon pendek yang sering disebut *linear low-density polyethylene* (LLDPE) (sumber: <http://www.pslc.ws>).

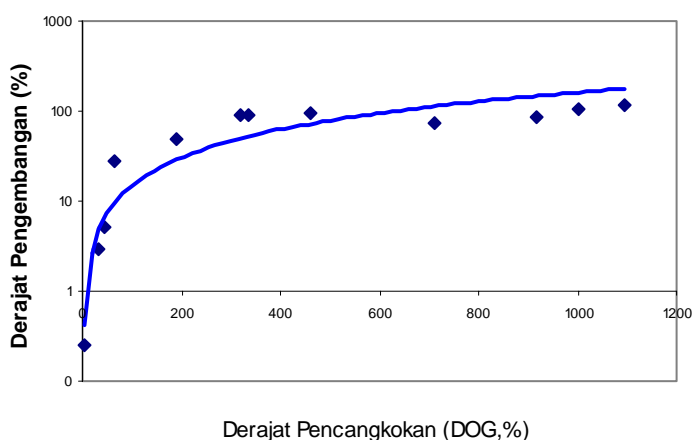
Perbedaan kristalinitas juga mempengaruhi proses induksi radiasi. Tetapi, menurut Walsby dkk. (2001), pengaruh kristalinitas terhadap derajat pencangkakan suatu polimer sangat kompleks. Kristalinitas yang tinggi dapat mengurangi daya difusi monomer, sedangkan kristalinitas yang rendah dapat membuat radikal bergerak cepat dan lebih cepat pula memasuki tahap terminasi. Dalam hal ini, polimer HDPE mempunyai bagian yang bersifat kristalin 85% sampai 95%, bagian kristalin pada LDPE berkisar 60-70%, dan bagian kristalin pada LLDPE adalah 33-53% (<http://www.pslc.ws/mactest/crystal.htm>; Prasad, 1999; dan Mandelkern dkk., 1999). Karena tingginya kandungan kristal dalam HDPE, dalam penelitian ini derajat pencangkakan pada HDPE selalu cenderung lebih tinggi cenderung lebih besar daripada LLDPE.

Pada saat dicangkok, polipropilena (PP) mengalami perubahan dimensi, tetapi hampir tidak mengalami perubahan bentuk bila dibandingkan dengan HDPE dan LLDPE. Perubahan warna terlihat jelas pada kopolimer PP-g-AAc yang derajat pencangkakkannya tinggi dan lebih kaku. Polipropilena lebih banyak menghasilkan homopolimer dibanding polietilena karena PP mengandung sejumlah besar gugus tertier hidrogen, yang pada tahap propagasi cenderung lebih menyukai bentuk hidroperoksida (Chapiro, 1962). Polipropilena yang diperjualbelikan mengandung kristalin 50%-60% (<http://www.pslc.ws>).

Derajat pencangkakan yang didapat dari penelitian ini cukup beragam, berkisar antara 0 sampai dengan ≥ 1000 untuk LLDPE dan HDPE dan berkisar antara 0 sampai 700 untuk PP. Derajat pencangkakan yang ideal masih dalam perdebatan para peneliti. Derajat pencangkakan yang lebih besar dari 1000% akan mengurangi kekuatan mekanik membran (Walsby 2001) dan bisa dianggap yang terjadi adalah homopolimer, karena

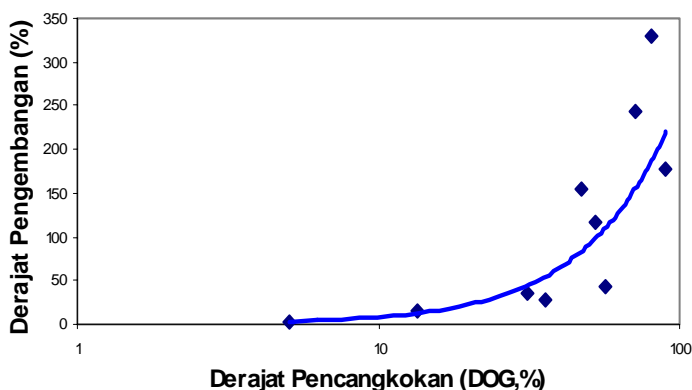
perbandingan kandungan polimer dan monomer berkisar satu (1) berbanding 10.

Pada membran elektrolit polimer, konduktivitas sangat berkaitan dengan sifat-sifat membran seperti kapasitas penukar ion dan kemampuan mengikat air. Air diperlukan untuk melarutkan proton dari gugus-gugus asam. Sebelum pencangkakan, polimer film induk bersifat hidrofobik dan mempunyai berat jenis lebih kecil daripada air. Setelah pencangkakan, polimer film menjadi bersifat hidrofilik dan membentuk kanal-kanal yang dapat mentransfer proton. Hal inilah yang disebut konduktivitas proton. Kemampuan mengikat air ini ditunjukkan dengan daya pengembangan (*swelling*) membran dalam air, yang dipengaruhi oleh derajat pencangkakan, kristalinitas, matriks membran polimer, dan jumlah gugus hidrofilik, namun tidak terlalu dipengaruhi oleh dosis total pada saat iradiasi awal. Gambar 9, Gambar 10, dan Gambar 11 menunjukkan kemampuan membran polimer LLDPE-g-AAc, HDPE-g-AAc, dan PP-g-AAC dalam mengikat air.

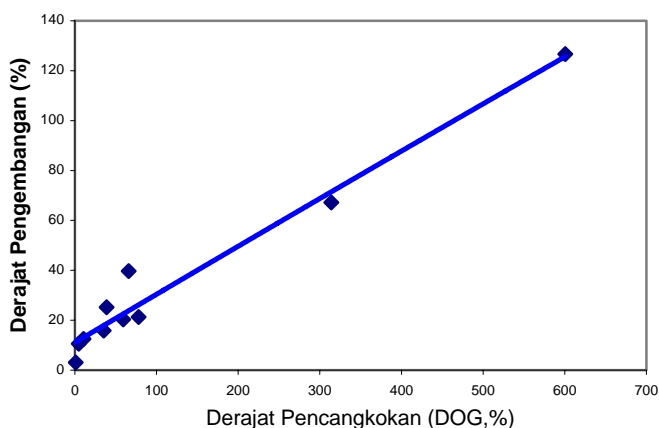


Gambar 10 Hubungan Antara Daya Pengembangan Membran Polimer HDPE-g-AAc dalam Air dengan Derajat Pencangkakan

Kelompok polimer ikatan silang, bila diradiasi, akan cenderung berubah menjadi lebih banyak fase amorfnya. Fase amorf pada polimer lebih mudah menarik air dibanding fase kristalin (Walsby dkk., 2001). Studi mengenai kemampuan mengikat air atau daya pengembangan (*swelling*) membran dalam air akan sangat berguna dalam aplikasi manajemen air dalam PEMFC dan DMFC (*direct methanol fuel cell*).

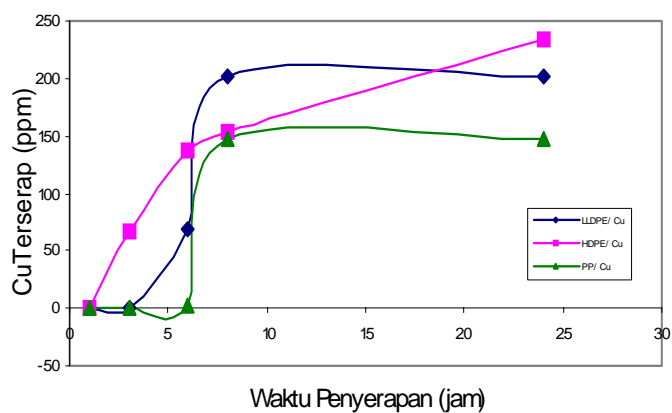


Gambar 10 Hubungan Antara Daya Pengembangan Membran Polimer LLDPE-g-AAc dalam Air dengan Derajat Pencangkakan

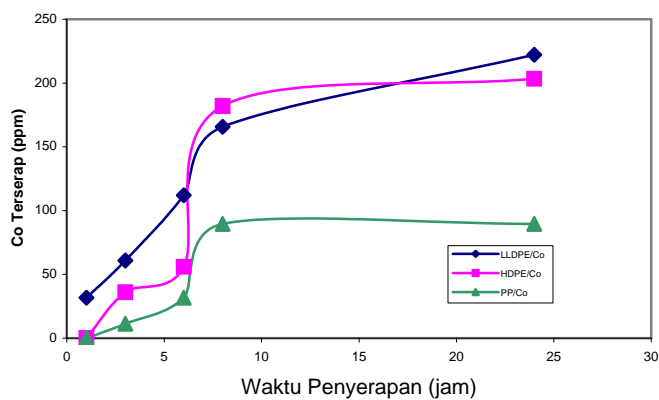


Gambar 11 Hubungan Antara Daya Pengembangan Membran Polimer PP-g-AAc dalam Air dengan Derajat Pencangkakan

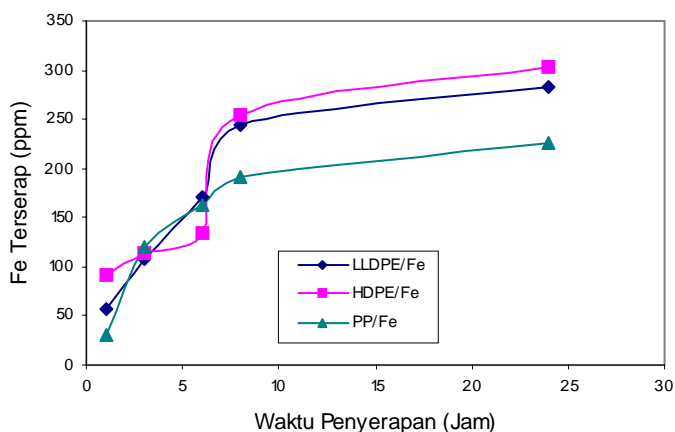
Daya ikat membran LLDPE-g-AAc, HDPE-g-AAc, dan PP-g-AAc tersebut terhadap ion-ion logam dapat dijadikan gambaran tentang kapasitas penukar ion membran. Gambar 12, Gambar 13, dan Gambar 14 masing-masing memperlihatkan jumlah ion Cu, Fe, dan Co yang terserap setelah membran kopolimer LLDPE-g-AAc, PP-g-AAc, dan HDPE-g-AAc dikontakkan dengan variasi waktu 1 jam, 3 jam, 6 jam, 8 jam, dan 24 jam.



Gambar 12 Hubungan Ion Cu Terserap dengan Waktu Penyerapan



Gambar 13 Hubungan Ion Co Terserap dengan Waktu Penyerapan

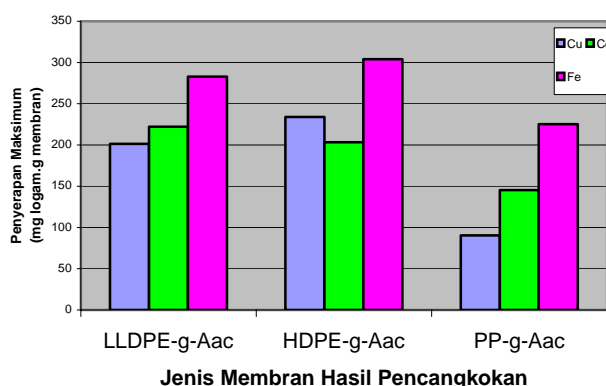


Gambar 14 Hubungan Ion Fe Terserap dengan Waktu Penyerapan

Daya penyerapan membran kopolimer LLDPE-g-AAc, HDPE-g-AAc, dan PP-g-AAc terhadap ion logam Cu, Fe dan Co akan meningkat seiring dengan semakin lama waktu penyerapan. Setelah dua puluh empat jam, penyerapan mencapai kesetimbangan, yaitu daya penyerapan membran kopolimer LLDPE-g-AAc, HDPE-g-AAc, dan PP-g-AAc terhadap ion logam tidak mengalami kenaikan yang berarti. Gugus karboksilat pada membran ini merupakan gugus penukar kation asam lemah yang dapat bekerja dengan baik pada pH tinggi seperti resin penukar kation asam lemah pada umumnya (Nachad dkk. 1956; Sujadi,1999; Hegazy,1999). Contoh reaksinya diperlihatkan pada Persamaan (6).

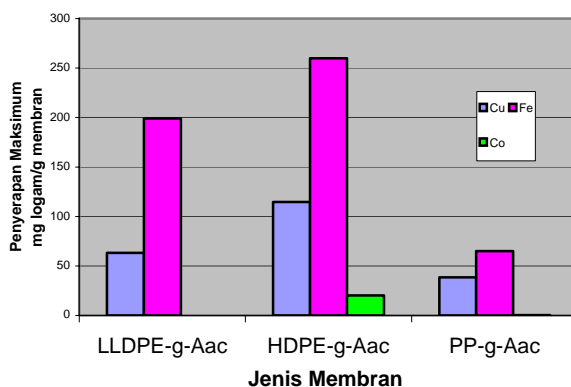


Gambar 15 memperlihatkan kemampuan serap maksimum membran kopolimer LLDPE-g-AAc, HDPE-g-AAc, dan PP-g-AAc terhadap ion logam Cu, Fe, dan Co bila masing-masing membran diserapkan dengan sejenis larutan ion logam. Dapat dilihat bahwa membran HDPE-g-AAc cenderung menyerap ion logam lebih besar daripada LLDPE-g-AAc dan PP-g-AAc. Hampir semua membran menyerap ion logam Fe lebih besar daripada terhadap ion logam Cu dan Co.



Gambar 15 Daya Serap Maksimum Membran Hasil Pencangkakan Terhadap Ion Logam Cu, Fe, Dan Co (Nonkompetitif)

Gambar 16 memperlihatkan daya serap maksimum membran kopolimer LLDPE-g-AAc, HDPE-g-AAc, dan PP-g-AAc bila ion logam Cu, Fe, dan Co diserapkan secara bersama-sama (kompetisi). Ternyata bila ion-ion logam itu berada secara bersamaan, membran hasil pencangkakan akan cenderung menyerap lebih banyak Fe, kemudian Cu. Penyerapan terhadap ion Co cenderung kecil untuk membran LLDPE-g-AAc, bahkan tidak menyerap. Gambar 18 juga memperlihatkan selektivitas membran terhadap ion logam tertentu.



Gambar 16 Daya Penyerapan Maksimum Membran Kopolimer LLDPE-g-AAc, HDPE-g-AAc, dan PP-g-AAc Terhadap Ion Logam Cu, Fe, dan Co Secara Kompetitif

Ada dua faktor yang menyebabkan membran kopolimer LLDPE-g-AAc, HDPE-g-AAc, dan PP-g-AAc lebih menyukai Fe dari pada ion Cu dan Co.

Pertama adalah daya migrasi dan yang kedua adalah afinitas elektron ion-ion logam Fe, Co dan Cu. Daya migrasi ion logam Fe lebih besar karena berat atom Fe lebih kecil dari Co dan Cu (BA Fe = 56,85; BA Co = 58,93 dan Cu = 63,55). Makin kecil berat atom suatu ion logam, maka ion logam itu akan makin mudah bergerak. Afinitas elektron Fe adalah 24, Co adalah 70 dan Cu adalah 118,3 (Bodner dkk., 1989). Untuk suatu ion logam makin kecil afinitas elektronnya makin besar afinitas protonnya. Ion Fe mempunyai afinitas elektron yang kecil dibanding ion Co dan Cu sehingga afinitas terhadap membran penukar kation lebih besar dibanding ion-ion Co dan Cu.

Dalam proses iradiasi polimer induk LLDPE, HDPE dan PP, dosis (serap) total merupakan faktor yang sangat penting. Dosis yang diterima tergantung pada laju dosis, yaitu jumlah dosis total dibagi satuan waktu. Untuk keperluan pencangkakan ini, telah diamati beberapa kali pengukuran dosis total seperti pada Tabel 2.

Tabel 2 Dosis Total Beberapa Kali Pengukuran Dengan Dosimetri CTA

No	Dosis Total (kGy)	No	Dosis Total (kGy)
1.	41,11	6.	51,27
2.	43,15	7.	52,23
3.	54,67	8.	54,88
4.	51,67	9.	47,63
5.	56,78	10.	55,75

Bila dihitung secara statistik, untuk dosis total yang diinginkan sebesar 45 kGy, sebanyak 10 kali pengamatan dosimetri, didapat $D_{maks} = 56,78$ kGy, $D_{min} = 41,11$ kGy, standar deviasi + 5,07, penyimpangan relatif 9,93%, dengan keseragaman dosis $D_{maks}/D_{min} = 1,38$. Dalam penelitian ini penyimpangan relatif terhadap keseragaman dosis mendekati nilai 10%.

KESIMPULAN

Studi pendahuluan preparasi membran untuk sel bahan bakar elektrolit membran polimer telah dilakukan dengan kesimpulan sebagai berikut:

1. Telah didapat membran LLDPE-g-AAc, HDPE-g-AAc, dan PP-g-AAc hasil pencangkakan-iradiasi dengan metode radikal terjebak, walaupun percobaan dilakukan dengan berat cuplikan relatif kecil (20-80 mg). Membran kopolimer cangkak ini mempunyai sifat yang berbeda dengan polimer induk sebelumnya. Polimer induk sebelumnya bersifat hidrofobik, sedangkan membran hasil modifikasi bersifat hidrofilik.
2. Kondisi terbaik pada pencangkakan secara iradiasi ini adalah dosis total 45 kGy, konsentrasi monomer 40%, suhu pencangkakan 70°C, waktu pencangkakan 90 menit, dan laju dosis 7 kGy/jam.

3. Bila penentuan kapasitas serap terhadap ion logam dilakukan secara tunggal, tampak bahwa pada membran HDPE-g-AAc dan PP-g-AAc penyerapan terhadap Fe lebih besar dari Cu lebih besar dari Co, kecuali pada LLDPE-g-AAc penyerapan terhadap Co lebih besar dari Cu. Bila penentuan kapasitas serap terhadap ion logam dilakukan secara kompetisi pada semua membran, maka penyerapan terhadap Fe lebih besar dari Cu lebih besar dari Co.

DAFTAR PUSTAKA

1. Adams dan Dams, 1970, *Applied Gamma-Ray Spectrometry*, Pergamon Press, Oxdord, England
2. Bodner dan Pardue, 1989, *Chemistry an Experimental Science*, John Wiley and Sons, Toronto, Singapore
3. Chapiro, A., 1962, *Radiation Chemistry of Polymer*, Interscience Publishers, London
4. "Crystallinity in Polymers", 2002, <http://www.pslc.ws/mactest/crystal.htm>, diakses April 2005
5. Djojsubroto, H., 1978, "Polimerisasi dengan Radiasi: Kimia Radiasi Zat Organik", *Pengantar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir*, BATAN, hlm.176-178
6. Fogler, H.S., 1992, *Element of Chemical Reaction Engineering*, Edisi ke-2, Prentice-Hall International, Inc., New Jersey
7. "Fuel Cells: Types of Fuel Cells", <http://www.eere.energy.gov> , diakses 28 Juli 2004
8. Hegazy, A., Ishigaki, I., Rabie, A., Dessouki, M. A., dan Okamoto, J., 1981, "Study on Radiation Grafting onto Fluorine-Containing Polymers II, Properties of Membrane Obtained by Preirradiation Grafting onto Poly(tetrafluoroethylene)", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 26, John Wiley & Sons, Inc.
9. Hegazy, A., Taher, N.H., dan Ebaid, A.R., 1990, "Radiation-Initiated Graft Copolymerization of Individual Monomer and Comonomer onto Polyethylene and Polytetrafluoroethylene Films", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 30, John Wiley & Sons, Inc.
10. Hegazy, A., Abd El-rehim, H. A., dan Shawsy, H. A., 1999, " Investigation and Characterization of Radiation grafted Copolymers for Possible Practical Use in Waste Water Treatment", *Radiation Physics and Chemistry*, Elsevier Science Ltd., Pergamon
11. "IZOTOP Gamma Irradiator", <http://www.izotop.hu/radtech/radtech6.htm>, diakses 2 April 2005

12. Kallio, T., 2003, "Electrochemical and Physicochemical Characterization of Radiation-Grafted Membranes for Fuel Cells", Disertasi doktoral, Helsinki University of Technology
13. Mandelkern, L., dan Alamo, R.G., 1999, "Polyethylene, Linier High-density", *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, Oxford
14. Nachad, F.C., dan Schubert, J., 1956, *Ion Exchage Technology*, Academic Press Inc. Publisher, New York
15. "Opening Doors to Fuel Cell Commercialisation: 3,000 Kilometres on 2kg of Hydrogen", <http://www.fuelcelltoday.com>, diakses 1 Februari 2005
16. Prasad, A., 1999, "Polyethylene, Linier Low-density", *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, Oxford
17. Sujadi, P., 1999, "Kopolimerisasi Cangkok Asam Akrilat pada Film Polietilena Kerapatan Rendah (LDPE) dengan Teknik Iradiasi Awal dalam Udara", Karya Utama S-1, Fakultas MIPA, Jurusan Kimia, Universitas Indonesia, Jakarta
18. Smith, N. O., 1971, *Chemical Thermodynamics*, Reinhold Publishing Corporation, New York
19. Utama M., Juli 1986, "Penempelan Campuran Monomer Akrilonitril-Stirena Pada Rayon Iradiasi", *Majalah BATAN* Vol XVII, No. 2
20. Walsby, N., 2001, "Preparation and Characterisation of Radiation-Grafted Membranes for Fuel Cells", Disertasi doktoral, Helsinki University of Technology
21. Walsby, N., Sundholm, F., Kallio, T., dan Sundholm, C., 2001, "Radiation-Grafted Ion-Exchange Membranes: Influence of the Initial Matrix on the Synthesis and Structure", *Journal of Polymer Science, Part A*, Vol 29, John Wiley & Sons, Inc.
22. William, M. C., 2000, *Fuel Cell Handbook*, Edisi ke-5, US Department of Energy, Morgantown, West Virginia

